



特 許 願

昭和49年12月13日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1 発明の名称

オブリシビリタツ  
汚泥の処理方法

2 発明者

トウキョウトチヨウヂカクシヤ  
東京都千代田区王子本町2-25-1  
フクノ 文 明 (外4名)

3 特許出願人

トウキョウトチヨウヂカクシヤ  
東京都千代田区九段北4丁目3番2号  
ニッポクケイギヤカクシヤ  
日 産 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司

代表者 池 田 英 二

4 添付書類

- (1) 明細書 / 通  
(2) 願書副本 / 通

方 式 審 査



明 細 書

1 発明の名称

汚泥の処理方法

2 特許請求の範囲

重金属、砒素などの有害物を含む汚泥に硫酸系化合物、コロイド硫酸の1種または2種以上と石膏乳剤とセメントもしくはセメントおよび骨材とを加えて混合し固化することを特徴とする汚泥の処理方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、上下水、工業用水、産業廃水等の水処理によつて生ずる汚泥、スラッジ、河川、湖沼、港湾、海域等に堆積するヘドロ、産業焼廃棄物、泥土砂状の産業廃棄物、産業廃棄物を含む土砂、放射線廃棄物などの汚泥が重金属、砒素などの有害物を含む場合の汚泥の無害化固化処理に関する。更に詳しくは水銀、カドミウム、クロム、鉛、銅などの重金属、重金属化合物、各種重金属イオン、砒素、燐などの化合物、

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51- 69483

③公開日 昭51. (1976) 6. 16

②特願昭 49-143622

②出願日 昭49. (1974) 12. 13

審査請求 有 (全15頁)

庁内整理番号

6462 26  
668P 4A 7406 46  
6030 41 6766 34  
6030 41

⑤日本分類

13(7)A31  
22(4)C0  
22(4)D21  
P1 CP  
P1 CP1  
P2(7)A0

⑤Int. Cl<sup>2</sup>

B01J 1/00  
A62D H00  
C04B H10  
C04B 3/00 H  
C02C 3/00

PCB、放射線物質などの有害物(以下単に有害物という)を含む汚泥中に、-SH基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩、多硫化物(以下これらを単に硫酸系化合物という)、コロイド硫酸の1種または2種以上を加えて混合し汚泥中の有害物を捕捉しやすい不溶性乃至難溶性の安定な形態にかえてから、石膏乳剤とセメントもしくはセメントおよび骨材を加えて混合し汚泥中の固形分と共に有害物を固化することを特徴とする汚泥の無害化固化処理に関するものである。

従来汚泥中に水銀、カドミウム、クロム、鉛、銅などの重金属、砒素、有機燐化合物、PCB、シアン、フェノールなどの有害物を含む場合は汚泥から二次汚染のおきないように汚泥にセメントを混合して固化し埋立その他に処分する方法がとられてきたが、有害物が水溶性あるいは環境の僅かな変化により容易に水溶性となるような形態のものであれば単に汚泥をセメントで固化するだけでは有害物の溶出を防止することができなかつた。セメント固化物は水浸すると吸水性が大きくな

固化物の表面からくずれていく傾向がありまた塩水(たとえば海水)や酸性の水に浸かると侵されやすく、長期的にみると有害物の溶出はさけることはできない。また最近では、汚泥に懸育乳剤とセメントを加えて汚泥を固化する方法も研究されているが、これも有害物が水溶性であれば有害物を十分に封緘できないので有害物の溶出の点で満足できるものではなかつた。

本発明の目的は、有害物を含む汚泥の無害化処理と処理物の工業的利用を目的とするもので、本発明によれば汚泥中に含まれている公害源とされている水銀、カドミウム、クロム、鉛、銅などの重金属、砒素などの有害物が水溶性、水に難溶性を問わず、雨水、地下水、淡水、海水などに溶出しないように水に難溶性の安定した形態に換え、懸育乳剤とセメントもしくはセメントにさらに骨材を用いて固化するもので、殆んど分離水がなく高含水率の汚泥などで多少分離水が出てこの水には有害物を含まず、汚泥は固化される。汚泥固化物は微視的には水に不溶で防水性、接着性の大き

きい懸育物が微細な粒子として汚泥中の安定化された有害物粒子、土粒子、セメント粒子、骨材などの表面に吸着的に被覆し、これらが一体となつて全体的にはセメントの固化力とこれを助ける懸育物の接着力によつて汚泥を固化している。したがつてこの固化物は、汚泥を単にセメント固化したもの比べて耐水性、耐薬品性にすぐれているので流水中に浸漬されても形がくずれてきたり、水中に有害物質が溶出することがない。特に有害物が水に溶けない安定した形態に変換している上にさらに懸育物で被覆セメントで固化されているので長期的にみても有害物の溶出する心配がない。また本発明において混合する各物質が過剰の水分を含んでいる場合には、生成した固化物から僅かに遊離の水分が出るが、一般には汚泥全体が固化し遊離水分が出ない。遊離水分が出てもこれに浮遊固形分(88)や有害物が出る心配がないので特に含水量の多い汚泥の処理でも脱水操作をせず固化でき、また有害物質を固化物に封緘できる。

本発明の実施の形態について説明する。

本発明において使用される硫黄系化合物のうち-SH基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属とは、-SH基を有するチオール型化合物、 $\text{--C--SH}$ 基を有するチオカルバミン酸型化合物、 $\text{--N--SH}$ 基を有するチオカルバミン酸型化合物などとこれらのアルカリ金属塩などである。これらの例をあげるとドデシルメルカプタンとそのナトリウム塩、イミダゾリン型メルカプタン、メルカプトベンゾチアゾール、ジエチルチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルチオカルバミン酸ナトリウム、チオール型キレート樹脂、ジチオ酸型キレート樹脂、ジチオカルバミン酸型キレート樹脂、ポリビニールアルコールのチオール誘導体、チオール型天然高分子物質(動物の毛)などである。これらは微粉末、結晶末、結晶細粉あるいは水溶液などで使用される。

本発明に使用される硫黄系化合物のうち多硫化物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属などの多硫化物や多硫化アンモンなどである。なお多硫化物のうちでは多硫化カルシウムのように水と

作用して発生機のコロイド状硫黄を生ずるものがある。有害物と硫黄との結合をはやめる点および分離水中に硫化物を溶存させない点で特に好ましい。

本発明に使用されるコロイド硫黄は、単独もしくは少量の分散剤、界面活性剤、その他により水に簡単に分散しコロイド状ないし、微細粒子状に分散する硫黄である。たとえば沈降性コロイド硫黄がある。コロイド硫黄は粉末の状態であるいは水に分散させて用いられる。

本発明に使用される懸育乳剤は、懸育物をカチオン系、アニオン系、ノニオン系などの界面活性剤の1種または2種以上を用いて乳化した水中油滴型もしくは油中水滴型の乳剤である。一般には水中油滴型乳剤が使用しやすい。乳剤の性質を調節するため酸、アルカリ、塩、保護コロイド、ベントナイト、クレイ、溶剤などを加えることがある。懸育乳剤中の懸育物としてはストレートアスファルト、ブローンアスファルト、セミブローンアスファルト、天然レーキアスファルト、コールター、オイルター、ピッチ、脂肪酸ピッチ、

ゴム入りアスファルト、樹脂入りアスファルトなどの1種または2種以上を用いる。またこれらの懸濁液にさらに灯油、ミネラルスピリット、ナフサ等の溶剤、重油、鉱物油、脂肪酸、ナフテン酸、樹脂酸、脂肪油等を加えることもある。懸濁液剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系のいずれの型の乳剤も使用できる。しかし一般にはカチオン系の懸濁液剤が有害物や汚泥粒子の凝集にはすぐれている。懸濁液剤は普通懸濁分50〜70重量多程度のもを用いるが必要に応じて水で稀釈して混合するときの練り水の不足を補うようにして用いることもできる。また懸濁液剤にゴムラテックス、樹脂エマルジョンを混入して用いることもできる。

本発明において使用されるセメントは、普通ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント、早強セメント、ジェットセメントなど汚泥の性状や固化物の処分に応じて適当のセメントを用いる。また必要に応じてフライアッシュやデンカQ.T（電気化学製

品ポルトランドセメントの急硬剤）デンカAM（電気化学製製品ポルトランドセメントの急硬剤）、水硝子、塩化カルシウム、その他市販のセメント急硬剤を併用することができる。さらにまた空気連孔剤（A.B.剤）、分散剤、金属石炭などを併用することができる。とくに汚泥がセメントで硬化しにくい場合などデンカQ.Tのような急硬剤の併用は有効である。またA.B.剤、分散剤などはセメントの分散を良くし強度の向上に効果がある。セメントや添加剤などは粉末のまゝあるいは水に分散させて、あるいは水溶液の形で使用される。

本発明に使用される骨材としてはレキ、土砂、山砂、川砂、海砂、海砂利、山砂利、川砂利、砕石、鉱滓、鉱石くず、ボタ、ずり、軽石などである。これらの1種または2種以上適宜組合せて用いればよい。

有害物を含む汚泥に-SH基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩を加えると汚泥中の重金属、重金属イオン、重金属化合物、砒素イオン、砒素化合物などの有害物と反応して水に不溶性乃

至難溶性の安定したキレート化合物などに変えることができる。また多硫化物、コロイド硫黄を有害物を含む汚泥に加えると汚泥中の重金属、重金属イオン、重金属化合物、砒素イオン、砒素化合物などを水に不溶性乃至難溶性の安定した硫化物などの形態にすることができる。水に不溶性乃至難溶性化した化合物は非常に微粒子の場合が多く、このまゝでは水の移動によつて容易に流れて拡散するがこれに懸濁液剤を加えると汚泥中の細かい土粒子、コロイド粒子、有機物などと共に容易に凝集させることができる。懸濁液剤の中では、カチオン系懸濁液剤が乳剤中の懸濁粒子が電気的に陽（+）に帯電していて、水中で陰（-）に帯電している土粒子、コロイド粒子、不溶性化した有害物などと電気的に結合しやすく凝集が容易になる。懸濁液剤は有機高分子系凝集剤などでも困難な微粒子の凝集にも効果的である。さらにセメントもしくはセメントおよび骨材を加えることによつて汚泥全体を固化することができる。この汚泥の固化物では、有害物が不溶化され懸濁液剤で凝

集されて汚泥の固形分の一部として汚泥の固形分と共に固化されている。この固化物は、懸濁のたぬ透水性が非常に小さく耐水性、耐薬品性にすぐれ強度、たわみ性にすぐれており、水中で崩壊することも有害物の溶出がない。セメントと共に骨材を用いることは強度の増大に役立つ。とくに構造物に応用し強度の要求される場合には有効である。

本発明において汚泥の固化、懸濁液剤の凝集作用を助けるため、また固化するとき僅かに分離することもある遊離水の浮遊固形分（SS）、化学的酸素要求量（COD）などの低下、水質の調節などのために無機系凝集剤、有機高分子系凝集剤など併用することができる。

本発明に使用される無機系凝集剤にはPH調整剤、凝集剤、凝集補助剤等の効果を有するものが用いられる。たとえば硫酸アルミ、塩基性塩化アルミ、PAC、アルミン酸ソーダ、硫酸オニ鉄、硫酸オニ鉄、塩化オニ鉄、塩化バリウム、塩化チタン、生石灰、消石灰、明ばん、酸、アルカリ、

ベントナイト、酸性ベントナイト、フライアッシュ、酸性フライアッシュ、酸性白土、ケイ藻土などである。

本発明に使用される有機高分子系凝集剤はポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドの誘導体（カチオン系のもの、アニオン系のものなど）ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸マレイン酸共重合物塩、ポリエチレンアミンビニールピリジン共重合物、ポリビニールアルコール、ポリビニールピリジン塩、ポリエチレンアミンビニールピリジン共重合物塩、ポリオキシエチレンポリビニールベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリチオ尿素酢酸塩、ゼラチン、アルギン酸ソーダ、キトサンなどである。これらの無機系凝集剤、有機高分子系凝集剤は単独で用いることも併用することもある。

本発明に使用される有害物を含む汚泥は、その含水率が約 $\frac{1}{2}$ 以下であれば本発明の方法によつて固化することができる。しかしながら固化する際遊離水を出さないためまた固化物の強度をある

げ経済的に処理できるためには含水率 $\frac{1}{2}$ 以下、好ましくは含水率 $\frac{1}{3}$ 以下のものがよい。含水率の低い汚泥、焼却灰では適当に水を加えることもできる。

本発明の汚泥の固化処理方法は、通常常温で実施するが、凍結温度以上からかなり高い温度においても実施可能である。汚泥の水質のPHはとくに規定しないが微酸性、中性、微アルカリ性の範囲が良好である。

本発明の実施に当つて汚泥に対する $-SH$ 基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩の使用量は汚泥中の有害物の重金属、砒素などの1原子当り2分子以上を必要とするが重金属、砒素などの有害物の形態、量によつてはその使用量は増減できる。多硫化物、コロイド硫黄の使用量は、汚泥中の重金属、砒素などが硫化物を<sup>造</sup>成るに必要な量以上を加える。通常 $100ppm$ 程度の重金属、砒素などの有害物を含む汚泥では $-SH$ 基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩、多硫化物、コロイド硫黄などの添加量は汚泥 $100$ 重量部に

対し $40$ 重量部乃至 $5$ 重量部程度である。 $40$ 重量部以下ではあまり効果は期待できない。また $5$ 重量部以上では経済的に不利であるばかりでなく固化物の強度低下その他かえつて悪い結果をおよぼす。懸乳剤の使用量は汚泥中の固形分 $100$ 重量部に対して懸乳剤（蒸発残分 $50$ 重量部と換算して） $5$ 乃至 $400$ 重量部の範囲で使用するが通常 $10$ 乃至 $250$ 重量部で使用する。 $5$ 重量部以下ではあまり効果は期待できない。セメントの汚泥に対する使用量は通常汚泥中の固形分 $100$ 重量部に対し $5$ 乃至 $200$ 重量部である。 $5$ 重量部以下では本発明の効果は期待できない $200$ 重量部以上の使用は経済的に不利だがとくに汚泥が固化しにくい場合などでは $200$ 重量部以上を使用することもある。セメントの汚泥に対する使用量は、汚泥の性状、汚泥を固化したものの処分、利用法等によつてきまる。たとえば汚泥の固化物の強度を必要とせず単に有害物の封緘と土の塑性を改善するような場合では $5$ 重量部ぐらいで使用することもできるが、ある程度の強度を要求され

る場合にはセメント量を多く使用する。セメント量の配合は、水セメント比（汚泥中の水分（ $W$ ）÷セメント量（ $C$ ） $\times 100\%$ ）が一つの目安となる。一般に汚泥の固化物は水セメント比が $800\%$ 以下になるようにする場合が多いが強度が要求される場合あるいは早期に固化が要求される場合は水セメント比 $400\%$ 以下、好ましくは $250\%$ 以下にする。骨材の使用量は特に限定しないが通常セメント量の $5$ 倍以下で使用する。骨材を入れることによりセメントとの固化作用は有利となり強度は若しく増大する。汚泥が高含水率の場合はセメント量を多くするとか、セメントと共にデソカQ Tのように水和性の大きいセメントの急硬剤を併用する。

本発明の実施に当つて特別の装置を要しない。処理する汚泥の含水率、粘度その他の性状に応じて一般市場で使用されている通常の混合機械が用いられる。例えばセメントモルタルミキサ、コンクリートミキサ、バグミル、ソイルセメントミキサ、パドルミキサ、リボンミキサ、ニーダー、ラ

インミキサ、アイリッヒ型混合機等で容易に混合できる。本発明の方法によつて調整された混合物は混合条件によつて混合直後常温で、流動性のあるスラリー状からペースト状さらにバサバサした固粒状までいろいろの形をとることができる。本発明の実施の混合において配合をセメントを多く使用し、セメントの急硬剤を併用するときはこの混合過程で急硬剤が瞬結固化することもできる。また混合物を造粒機で造粒固化することもできる。また袋や型にいれて固化成型することもできる。混合物の作業性は配合によりいろいろかえることができるがこれらは処分、利用等に関連する。通常混合したものは混合過程で造粒する場合をのぞき早いもので30分〜2時間位でおそいものでも3日間位で汚泥が硬化するようにする。余り硬化がおそいと雨水や流動水より崩壊されるおそれがあるためである。

以下実施例について本発明を具体的に説明するが本発明は実施のみに限定されるものではない。また本発明の実施に当つては本発明の利点を損は

るが溶出試験で総水銀は1.5 ppm の溶出がみられた。比較のために上記と同様に作成した水銀汚染の汚泥100重量部にソクシノールM 1重量部を加えて混合し、ポルトランドセメント20重量部を加えて混合し汚泥を固化する。固化物は強度があるが水中でやゝ表面がくずれる傾向があり溶出試験で総水銀は4000 ppm であつた。

#### 実施例 2

水銀、カドミウム、鉛、砒素などを含む汚泥(含水率80%) 100重量部にドデシルメルカプタン1重量部を加えて混合し、カチオン系アスファルト乳剤(不揮発分60重量%のもの) 10重量部、ポルトランドセメント30重量部を加えて混合し汚泥を固化した。この固化物は1軸圧縮強度で7日養生で7 kg/cm<sup>2</sup>、28日養生で15 kg/cm<sup>2</sup>で強度はあり、また耐水性で水中で崩壊することがない。この固化物について溶出試験を行つたが総水銀不検出、カドミウム0000 ppm、鉛不検出、砒素00 ppm であり、本発明の目的は達成された。

ない範囲において他の薬剤を使用することが可能である。

#### 実施例 1

シルト質汚泥(含水率70%)に昇汞を加えて汚泥中の水銀濃度が100 ppm になるようにし、この汚泥100重量部にソクシノールM(住友化学製、メルカプトベンゾチアゾール) 1重量部を加えて混合しカチオン系アスファルト乳剤(蒸発残60重量%のもの) 10重量部、ポルトランドセメント20重量部を加えて混合し汚泥を固化する。分離液はなく固化物は強度があり28日養生で1軸圧縮強度15 kg/cm<sup>2</sup>で水中で崩壊することがない。この固化物について溶出試験(環境庁告示第18号「産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法」による)を行つたが、総水銀が不検出(検出限界4000 ppm)であり、本発明の目的は達成された。比較のために上記と同様に作成した水銀汚染の汚泥100重量部にカチオン系アスファルト乳剤10重量部とポルトランドセメント20重量部を加え混合し固化したが固化物は強度はあ

比較のために同じ汚泥100重量部にカチオン系アスファルト乳剤10重量部、ポルトランドセメント30重量部を加えて混合し汚泥を固化した。この固化物は強度があるが、溶出試験を行つたところ総水銀4000 ppm、カドミウム0.5 ppm、鉛不検出、砒素0.25 ppm であつた。

#### 実施例 3

シルト質汚泥(含水率70%)に昇汞と塩化カドミウムを加えて汚泥中の水銀濃度50 ppm、カドミウム濃度10 ppm に調整した。この水銀とカドミウムで汚染された汚泥100重量部に多硬化カルシウム2重量部を加えて混合しカチオン系アスファルト乳剤20重量部消石灰5重量部とポルトランドセメント15重量部、水硝子1重量部を加えて混合して汚泥を固化した。この固化物は強度があり、水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行つたが総水銀不検出、カドミウム0000 ppm であつた。

#### 実施例 4

下水汚泥(含水率75%)に昇汞を加えて汚泥

中の水銀濃度が100 ppmになるように調整した汚泥100重量部に多硫化カルシウム3重量部を加えて混合し、カチオン系アスファルト乳剤15重量部、ポルトランドセメント25重量部、デンカQ.T (電気化学調整ポルトランドセメントの急硬剤) 5重量部を加えて混合し汚泥を固化した。このものは3時間で固化し、固化物は28日養生で1軸圧縮強度16 kg/cm<sup>2</sup>で強度があり水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行ったところ総水銀は不検出であった。

## 実施例 5

シルト質の汚泥 (含水率70%) に昇汞を加え汚泥中の水銀濃度が100 ppmになるようにした汚泥100重量部にコロイド硫黄2重量部を加えて混合しカチオン系アスファルト乳剤10重量部、ポルトランドセメント30重量部を加えて混合し汚泥を固化する。このものは28日養生で1軸圧縮強度21 kg/cm<sup>2</sup>を示し強度があり水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行ったが総水銀が不検出であった。

このものは28日養生で1軸圧縮強度3 kg/cm<sup>2</sup>であり、水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行ったが、亜鉛、カドミウム共に不検出であった。

出願人 日器化学工業株式会社  
代表 池田 英一

## 実施例 6

総水銀300 ppm、カドミウム15 ppm、鉛150 ppm、砒素130 ppmを含む汚泥 (含水率70%) 100重量部にドデシルメルカプタン10重量部を加えて混合し、カチオン系アスファルト乳剤10重量部、ポルトランドセメント30重量部、水硝子5重量部、海砂30重量部を加えて混合し汚泥を固化する。このものは28日養生で1軸圧縮強度30 kg/cm<sup>2</sup>以上の強度があり、水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行った結果総水銀不検出、カドミウム不検出、鉛不検出、砒素20 ppmであった。

## 実施例 7

下水汚泥 (含水率75%) に塩化亜鉛、塩化カドミウムを加えて汚泥中の亜鉛10 ppm、カドミウム10 ppmになるように調整した汚泥 (PH7) 100重量部にソクシン酸ノールM10重量部を加え混合しカチオン系アスファルト乳剤10重量部を加え混合し次でポルトランドセメント10重量部デンカQ.T10重量部を加えて混合し汚泥を固化した。

## 5. 前記の発明者以外の発明者

(1) 東京都文京区本駒込2-22-3

スギ 田 意

(2) 東京都世田谷区等々力5-1-1

コ 小 林 耕 平

(3) 東京都北区上中里1-17-11 魚見荘

ア 茂 田 ヒロシ 弘

(4) 東京都調布市富士見町2-15-3

大 西 新

## 手 続 補 正 書

## 明 細 書

昭和50年10月15日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和49年特許願第143622号

## 2. 発明の名称

汚泥の処理方法

## 3. 補正をする者

特許出願人

東京都千代田区九段北4丁目3番29号

ニチレイ カガク

日産化学工業株式会社

代表者 池 田 英 一

## 4. 補正の対象

明 細 書

## 5. 補正の内容

別紙の通り明細書全文を補正します。

特 許 庁

50.10.17

第 二 頁

砒素、燐などの化合物、POB、放射線物質などの有害物（以下単に有害物という）を含む汚泥中に、-SH基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩、多硫化物（以下これらを単に硫黄系化合物という）、コロイド硫黄の1種または2種以上を加えて混合し汚泥中の有害物を捕捉しやすい不溶性乃至難溶性の安定な形態にかえてから、澱青乳剤とセメントもしくはセメントおよび骨材を加えて混合し汚泥中の固形分と共に有害物を固化することを特徴とした汚泥の無害化固化処理に関するものである。

従来汚泥中に水銀、カドミウム、クロム、鉛、銅などの重金属、砒素、有機燐化合物、PCB、シアン、フェノールなどの有害物を含む場合は汚泥から2次汚染のおきないように汚泥にセメントを混合して固化し埋立その他に処分する方法がとられてきたが、有害物が水溶性あるいは環境の僅かな変化により容易に水溶性となるような形態のも

## 1. 発明の名称

汚泥の処理方法

## 2. 特許請求の範囲

重金属、砒素などの有害物を含む汚泥に硫黄系化合物、コロイド硫黄の1種または2種以上と澱青乳剤とセメントもしくはセメントおよび骨材とを加えて混合し汚泥を固化することを特徴とした汚泥の処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、上下水、工業用水、産業廃水等の水処理によって生ずる汚泥、スラッジ、河川、湖沼、港湾、海域等に堆積するヘドロ、産業燃焼廃棄物、泥土砂状の産業廃棄物、産業廃棄物を含む土砂、放射線廃棄物などの汚泥が重金属、砒素などの有害物を含む場合の汚泥の無害化固化処理に関する。更に詳しくは水銀、カドミウム、クロム、鉛、銅などの重金属、重金属化合物、各種重金属イオン、

のであれば単に汚泥をセメントで固化するだけでは有害物の溶出を防止することができなかった。セメント固化物は水浸すると吸水性が大きくまた固化物の表面からくずれていく傾向がありまた塩水（たとえば海水）や酸性の水に浸かると侵されやすく、長期的にみると有害物の溶出はさけることはできない。また最近では、汚泥に澱青乳剤とセメントを加えて汚泥を固化する方法も研究されているが、これも有害物が水溶性であれば有害物を十分に封緘できないので有害物の溶出の点で満足できるものではなかった。

本発明の目的は、有害物を含む汚泥の無害化処理と処理物の工業的利用を目的とするもので、本発明によれば汚泥中に含まれている公害源とされている水銀、カドミウム、クロム、鉛、銅などの重金属、砒素などの有害物を、硫黄系化合物またはコロイド硫黄によって有害物が水溶性、水に難溶性を問わず、雨水、地下水、淡水、海水などに

溶出しないように水に難溶性の安定した形態にかえ、瀝青乳剤とセメントもしくはセメントにさらに骨材を用いて固化するもので、殆んど分離水がなく高含水率の汚泥などで多少分離水が出てこの水には有害物を含まず、汚泥は固化される。汚泥固化物は徹底的には水に不溶で防水性、接着性の大きい瀝青物が微細な粒子として汚泥中の安定化された有害物粒子、土粒子、セメント粒子、骨材などの表面に吸着的に被覆し、これらが一体となって全体的にはセメントの固化力とこれを助ける瀝青物の接着力によって汚泥を固化している。したがってこの固化物は、汚泥を単にセメント固化したもの比べて耐水性、耐薬品性にすぐれているので流水中に浸漬されても形がくずれてきたり、水中に有害物質が溶出することがない。特に有害物が水に溶けにくい安定した形態に変換している上にさらに瀝青物で被覆セメントで固化されているので長期的にみても有害物の溶出する心配が

ウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、チオール型キレート樹脂、ジチオ酸型キレート樹脂、ジチオカルバミン酸型キレート樹脂、ポリビニールアルコールのチオール誘導体、チオール型天然高分子物質（動物の毛）などである。これらは微粉末、結晶末、結晶細粉あるいは水溶液などで使用される。

本発明に使用される硫黄系化合物のうち多硫化物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属などの多硫化物や多硫化アンモンなどである。なお多硫化物のうちでは多硫化カルシウムのように水と作用して発生機のコロイド状硫黄を生ずるものが有害物と硫黄との結合をはやめる点および分離水中に硫化物を溶存させない点で特に好ましい。

本発明に使用されるコロイド硫黄は、単独もしくは少量の分散剤、界面活性剤、その他により水に簡単に分散しコロイド状ないし、微細粒子状に分散する硫黄である。たとえば沈降性コロイド硫

黄がある。また本発明において混合する各物質が過剰の水分を含んでいる場合には、生成した固化物から僅かに遊離の水分が出るが、一般には汚泥全体が固化し遊離水分が出ない。遊離水分が出てこれに浮遊固形分(88)や有害物が出る心配がないので特に含水量の多い汚泥の処理でも脱水操作をせず固化でき、また有害物質を固化物に封蔵できる。

本発明の実施の形態について説明する。

本発明において使用される硫黄系化合物のうち-SH基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩とは、-SH基を有するチオール型化合物、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—SH}$ 基を有するジチオ酸型化合物、 $\text{>N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—SH}$ 基を有するチチオカルバミン酸型化合物などとそれらのアルカリ金属塩などである。これらの例をあげるとドデシルメルカプタンとそのナトリウム塩、イミダゾリン型メルカプタン、メルカプトベンゾチアゾール、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリ

黄がある。コロイド硫黄は粉末の状態であるいは水に分散させて用いられる。

本発明に使用される瀝青乳剤は、瀝青物をカチオン系、アニオン系、ノニオン系などの界面活性剤の1種または2種以上を用いて乳化した水中油滴型もしくは油中水滴型の乳剤である。一般には水中油滴型乳剤が使用しやすい。乳剤の性質を調和するため酸、アルカリ、塩、保護コロイド、ペントナイト、クレー、溶剤などを加えることがある。瀝青乳剤中の瀝青物としてはストレートアスファルト、フローアスファルト、セミフローアスファルト、天然レーキアスファルト、コールタール、オイルタール、ピッチ、脂肪酸ピッチ、ゴム入りアスファルト、樹脂入りアスファルトなどの1種または2種以上を用いる。またこれらの瀝青物にさらに灯油、ミネラルスピリット、ナフサ等の溶剤、重油、鯨物油、脂肪酸、ナフテン酸、樹脂酸、脂肪油等を加えることもある。瀝青乳剤



は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系のいずれの型の乳剤も使用できる。しかし一般にはカチオン系の凝乳剤が有害物や汚泥粒子の凝集にはすぐれている。凝乳剤は普通凝乳分50~70重量%程度のものを用いるが必要に応じて水で希釈して混合するときの練り水の不足を補うようにして用いることもできる。また凝乳剤にゴムラテックス、樹脂エマルジョンを混入して用いることもできる。

本発明において使用されるセメントは、普通ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント、早強セメント、ジェットセメントなど汚泥の性状や固化物の処分に依りて適当のセメントを用いる。また必要に応じてフライアッシュやデンカQT（電気化学陶製品ポルトランドセメントの急硬剤）デンカAM（電気化学陶製品ポルトランドセメントの急硬剤）、水硝子、塩化カルシウム、その他市販のセメント

ことができる。また多硫化物、コロイド硫黄を有害物を含む汚泥に加えると汚泥中の重金属、重金属イオン、重金属化合物、砒素イオン、砒素化合物などを水に不溶性乃至難溶性の安定した硫化物などの形態にすることができる。水に不溶性乃至難溶性化した化合物は非常に微粒子の場合が多く、このままでは水の移動によって容易に流れて拡散するがこれに凝乳剤を加えると汚泥中の細かい土粒子、コロイド粒子、有機物などと共に容易に凝集させることができる。凝乳剤の中では、カチオン系凝乳剤が乳剤中の凝乳粒子が電気的に陽(+)に帯電して、水中で陰(-)に帯電している土粒子、コロイド粒子、不溶性化した有害物などと電気的に結合しやすく凝集が容易になる。凝乳剤は有機高分子系凝集剤などでも困難な微粒子の凝集にも効果的である。さらにセメントもしくはセメントおよび骨材を加えることによって汚泥全体を固化することができる。この汚泥の固

急硬剤を併用することができる。さらにまた空気連孔剤(AB剤)、分散剤、金属石炭酸などを併用することができる。とくに汚泥がセメントで硬化しにくい場合などデンカQTのような急硬剤の併用は有効である。またAB剤、分散剤などはセメントの分散を良くし強度の向上に効果がある。セメントや添加剤などは粉末のままあるいは水に分散させて、あるいは水溶液の形で使用される。

本発明に使用される骨材としてはレキ、土砂、山砂、川砂、海砂、海砂利、山砂利、川砂利、碎石、鉍滓、鉍石くず、ボタ、ずり、軽石などである。これらの1種または2種以上適宜組合せて用いればよい。

有害物を含む汚泥に-SH基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩を加えると汚泥中の重金属、重金属イオン、重金属化合物、砒素イオン、砒素化合物などの有害物と反応して水に不溶性乃至難溶性の安定したキレート化合物などに変える

化物では、有害物が不溶化され凝乳剤で凝集されて汚泥の固形分の一部として汚泥の固形分と共に固化されている。この固化物は、凝乳のため透水性が非常に小さく耐水性、耐薬品性にすぐれ強度、たわみ性にすぐれており、水中で崩壊することもある有害物の溶出もない。セメントと共に骨材を用いることは強度の増大に役立つ。とくに構造物に応用し強度の要求される場合には有効である。

本発明において汚泥の固化、凝乳剤の凝集作用を助けるため、また固化するとき僅かに分離することもある遊離水の浮遊固形分(SS)、化学的酸素要求量(COD)などの低下、水質の調節などのために無機系凝集剤、有機高分子系凝集剤など併用することができる。

たとえば、本発明においては凝集剤の選択と組合せと、その適用を上手に行うことによって、本発明の効果をより一層高めることができる。例えば、汚泥中のクロムがクロム酸イオンまたは重ク

ロム酸イオンなど所謂6価のクロムイオンを形成している場合には、(1)汚泥のpHを中性または中性に近い状態に調節し、塩化バリウム（無機凝集剤の一つ）溶液の適量すなわち、存在する6価クロムイオンを沈澱させるのに必要な量を加え、6価クロムイオンを不溶性のクロム酸バリウムに変えた後、硫黄化合物またはコロイド硫黄および瀝青乳剤を加えて処理するか、(2)あるいは6価クロムイオンを含む汚泥に、硫酸（無機凝集剤の一つ）および存在する6価クロムイオンを3価のクロムイオンに還元するのに必要な量の硫酸第一鉄（無機凝集剤の一つ）を加え6価クロムイオンを3価クロムイオンに還元した後、過剰な硫酸を中和するのに必要な量の消石灰（無機凝集剤の一つ）を加えて中和し、更に硫黄化合物またはコロイド硫黄および瀝青乳剤を加えて処理することによって、6価クロムイオンをクロム酸バリウムあるいは水酸化クロムなどの沈澱物として捕捉し、無害化処

理を行うことが出来る。

また、5価の砒素イオンを含む場合には汚泥に予め硫酸または塩酸などの酸（無機凝集剤の一つ）を加えて酸性（pH 5以下）にするか、あるいは硫酸第一鉄などを加えて5価の砒素イオンを3価の砒素イオンに還元してから、硫黄化合物またはコロイド硫黄および瀝青乳剤を加えて処理することによって、より捕捉を容易にすることが出来る。

本発明に使用される無機系凝集剤にはpH調整剤、凝集剤、凝集補助剤等の効果を有するものが用いられる。たとえば硫酸アルミ、塩基性塩化アルミ、PAC、アルミン酸ソーダ、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、塩化バリウム、塩化チタン、生石灰、消石灰、明ばん、酸、アルカリ、ベントナイト、酸性ベントナイト、フライアッシュ、酸性フライアッシュ、酸性白土、ケイ酸土などである。

本発明に使用される有機高分子系凝集剤はポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドの誘導

体（カチオン系のもの、アニオン系のものなど）ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸マレイン酸共重合体塩、ポリエチレンアミンビニールピリジン共重合体、ポリビニールアルコール、ポリビニールピリジン塩、ポリエチレンアミンビニールピリジン共重合体塩、ポリオキシエチレンポリビニールベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリチオ尿素酢酸塩、ゼラチン、アルギン酸ソーダ、キトサンなどである。以上述べた無機系凝集剤、有機高分子系凝集剤は単独で用いることも併用することもある。

本発明に使用される有害物を含む汚泥は、その含水率が約95%以下であれば本発明の方法によって固化することができる。しかしながら固化する際遊離水を出さないためまた固化物の強度をあげ経済的に処理できるためには含水率90%以下、好ましくは含水率85%以下のものがよい。含水率の低い汚泥、焼却灰では適当に水を加えること

もできる。

本発明の汚泥の固化処理方法は、通常常温で実施するが、凍結温度以上からかなり高い温度においても可能である。汚泥の水質のpHはとくに規定しないが微酸性、中性、微アルカリ性の範囲が良好である。

本発明の実施に当って汚泥に対する-SH基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩の使用量は汚泥中の有害物の重金属、砒素などの1原子当り2分子以上を必要とするが重金属、砒素などの有害物の形態、量によってはその使用量は増減できる。多硫化物、コロイド硫黄の使用量は、汚泥中の重金属、砒素などが硫化物を造るに必要な量以上を加える。通常100ppm程度の重金属、砒素などの有害物を含む汚泥では-SH基を有する化合物もしくはそのアルカリ金属塩、多硫化物、コロイド硫黄などの添加量は汚泥100重量部に対し0.01重量部乃至5重量部程度である。0.01重量部以下

ではあまり効果は期待できない。また5重量部以上では経済的に不利であるばかりでなく固化物の強度低下その他かえって悪い結果をおよぼす。漂白剤の使用量は汚泥中の固形分100重量部に対して漂白剤(蒸発残分50重量%と換算して)5乃至400重量部の範囲で使用するが通常10乃至250重量部で使用するのがよい。5重量部以下ではあまり効果は期待できない。セメントの汚泥に対する使用量は通常汚泥中の固形分100重量部に対し3乃至200重量部である。3重量部以下では本発明の効果は期待できないし、200重量部以上の使用は経済的に不利となるがとくに汚泥が固化しにくい場合などでは200重量部以上を使用することもある。セメントの汚泥に対する使用量は、汚泥の性状、汚泥を固化したものの処分、利用法等によってきまる。たとえば汚泥の固化物に強度を必要とせず単に有害物の封蔵と土の酸性を改善するような場合では3重量部ぐらいで使用するこ

クリークミキサ、バグミル、ソイルセメントミキサ、パドルミキサ、リボンミキサ、ニーダー、ラインミキサ、アイリツビ型混合機等で容易に混合できる。本発明の方法によって調整された混合物は混合条件によって混合直後常温で、流動性のあるスラリー状からペースト状さらにパサパサした団粒状までいろいろの形をとることができる。本発明の実施の混合において配合をセメントを多く使用し、セメントの急硬剤を併用するときはこの混合過程で瞬結固化することもできる。また混合物を造粒機で造粒固化することもできる。また袋や型にいて固化成型することもできる。混合物の作業性は配合によりいろいろかえることができるがこれらは処分、利用等に関連する。通常混合したものは混合過程で造粒する場合をのぞき早いもので30分〜2時間位でおそいものでも3日間位で汚泥が硬化するようにする。余り硬化がおそいと雨水や流水により崩壊されるおそれがある

ともできるが、ある程度の強度を要求される場合にはセメント量を多く使用する。セメント量の配合は、水セメント比(汚泥中の水分(W)÷セメント量(C)×100%)が一つの目安となる。一般に汚泥の固化物は水セメント比が500%以下になるようにする場合が多いが強度が要求される場合あるいは早期に固化が要求される場合は水セメント比600%以下、好ましくは450%以下にする。骨材の使用量は特に限定しないが通常セメント量の8倍以下で使用する。骨材を入れることによりセメントとの固化作用は有利となり強度は著しく増大する。汚泥が高含水率の場合はセメント量を多くするとか、セメントと共にデンカQTのように水和性の大きいセメントの急硬剤を併用する。

本発明の実施に当って特別の装置を要しない。処理する汚泥の含水率、粘度その他の性状に応じて一般市場で使用されている通常の混合機械が用いられる。例えばセメントモルタルミキサ、コン

ためである。

以下実施例について本発明を具体的に説明するが本発明は実施例のみに限定されるものではない。また本発明の実施に当っては本発明の利点を損わない範囲において他の薬剤を使用することが可能である。

#### 実施例 1.

シルト質汚泥(含水率70%)に昇汞を加えて汚泥中の水銀濃度が100ppmになるようにし、この汚泥100重量部にソクシノールM(住友化学製、ノルカブトベンゾチアゾール)1重量部を加えて混合しカチオン系アスファルト乳剤(蒸発残留物60重量%)10重量部、ポルトランドセメント20重量部を加えて混合し汚泥を固化する。分離液はなく固化物は強度があり28日養生で1軸圧縮強度18kg/cm<sup>2</sup>で水中で崩壊することがない。この固化物について溶出試験(環境庁告示第13号「産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法」に

よる)を行ったが、総水銀が不検出(検出限界0.0005 ppm)であり、本発明の目的は達成された。比較のために上記と同様に作成した水銀汚染の汚泥100重量部にカチオン系アスファルト乳剤10重量部とポルトランドセメント20重量部を加えて混合し固化したが固化物は強度はあるが溶出試験で総水銀は1.5 ppmの溶出がみられた。比較のために上記と同様に作成した水銀汚染の汚泥100重量部にソクシノールM1重量部を加えて混合し、ポルトランドセメント20重量部を加えて混合し汚泥を固化する。固化物は強度があるが水中でやや表面がくずれる傾向があり溶出試験で総水銀は0.003 ppmであった。

#### 実施例 2.

水銀、カドミウム、鉛、砒素などを含む汚泥(含水率80%)100重量部にドデシルメルカプタン1重量部を加えて混合し、カチオン系アスファルト乳剤(蒸発残留物60重量%)10重量部、ポ

ウム2重量部を加えて混合しカチオン系アスファルト乳剤20重量部消石灰5重量部とポルトランドセメント15重量部、水硝子1重量部を加えて混合して汚泥を固化した。この固化物は強度があり、水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行ったが総水銀不検出、カドミウム0.005 ppmであった。

#### 実施例 4.

下水汚泥(含水率75%)に昇汞を加えて汚泥中の水銀濃度が100 ppmになるように調整した汚泥100重量部に多硫化カルシウム3重量部を加えて混合し、カチオン系アスファルト乳剤15重量部、ポルトランドセメント25重量部、デンカQT(電気化学精製ポルトランドセメントの急硬剤)5重量部を加えて混合し汚泥を固化した。このものは3時間で固化し、固化物は28日養生で1軸圧縮強度16 kg/cm<sup>2</sup>で強度があり水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行ったところ総水銀

特開昭51-69483(12)

ポルトランドセメント30重量部を加えて混合し汚泥を固化した。この固化物は1軸圧縮強度で7日養生で9 kg/cm<sup>2</sup>、28日養生で18 kg/cm<sup>2</sup>で強度はあり、また耐水性で水中で崩壊することがない。この固化物について溶出試験を行ったが総水銀不検出、カドミウム0.005 ppm、鉛不検出、砒素0.03 ppmであり、本発明の目的は達成された。

比較のために同じ汚泥100重量部にカチオン系アスファルト乳剤10重量部、ポルトランドセメント30重量部を加えて混合し汚泥を固化した。この固化物は強度があるが、溶出試験を行ったところ総水銀0.003 ppm、カドミウム0.5 ppm、鉛不検出、砒素0.285 ppmであった。

#### 実施例 3.

シルト質汚泥(含水率70%)に昇汞と塩化カドミウムを加えて汚泥中の水銀濃度50 ppm、カドミウム濃度10 ppmに調整した。この水銀とカドミウムで汚染された汚泥100重量部に多硫化カルシ

ウムは不検出であった。

#### 実施例 5.

シルト質の汚泥(含水率70%)に昇汞を加えて汚泥中の水銀濃度が100 ppmになるようにした汚泥100重量部にコロイド硫黄2重量部を加えて混合しカチオン系アスファルト乳剤10重量部、ポルトランドセメント30重量部を加えて混合し汚泥を固化する。このものは28日養生で1軸圧縮強度21 kg/cm<sup>2</sup>を示し強度があり水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行ったが総水銀が不検出であった。

#### 実施例 6.

総水銀300 ppm、カドミウム15 ppm、鉛150 ppm、砒素130 ppmを含む汚泥(含水率70%)100重量部にドデシルメルカプタン1重量部を加えて混合し、カチオン系アスファルト乳剤10重量部、ポルトランドセメント30重量部、水硝子3重量部、海砂30重量部を加えて混合し汚泥を固化する。

このものは28日養生で1軸圧縮強度30kg/cm<sup>2</sup>以上の強度があり、水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行った結果総水銀不検出、カドミウム不検出、鉛不検出、砒素0.01ppmであった。

#### 実施例 7.

下水汚泥(含水率75%)に塩化亜鉛、塩化カドミウムを加えて汚泥中の亜鉛10ppm、カドミウム1.0ppmになるように調整した汚泥(pH7)100重量部にソクシノールM1重量部を加え混合しカチオン系アスファルト乳剤40重量部を加え混合し次でポルトランドセメント4重量部デンカQT1重量部を加えて混合し汚泥を固化した。このものは28日養生で1軸圧縮強度3kg/cm<sup>2</sup>であり、水中で崩壊しない。この固化物について溶出試験を行ったが、亜鉛、カドミウム共に不検出であった。

#### 実施例 8.

##### 配合割合

砂状の鉍滓(6価クロム含有量 5,000ppm) 1,000重量部

間溶出試験を行った。その結果、溶出液は無色透明であり、その溶出液中の総クロムの濃度は1.8ppmであって、本発明の目的は達成された。

#### 実施例 9.

##### 配合割合

砂状の鉍滓(6価クロム含有量 5,000ppm) 1,000重量部

硫酸1重量%水溶液 80重量部

粉末状硫酸第一鉄 50重量部

消石灰粉末 20重量部

多硫化カルシウム 5重量部

カチオン系アスファルト乳剤(蒸発残留物 60重量%) 100重量部

普通ポルトランドセメント 50重量部

セメントモルタル混合用ミキサーに砂状の鉍滓1,000重量部を入れ、つづいて硫酸水溶液(1重量%) 80重量部を加えて混練した後、粉末状硫酸第一鉄 50重量部を加えて十分に混練し、更に消石灰粉末 20重量部を加えて混練し、多硫化カルシウム 5重量部を加え、カチオン系ア

水

50重量部

塩化バリウム(2.25重量%水溶液) 100重量部

ソクシノールM(住友化学製、マルカブベンゾアノール) 0.5重量部

カチオン系アスファルト乳剤(蒸発残留物 60重量%) 100重量部


普通ポルトランドセメント 50重量部

セメントモルタル混合用ミキサーに砂状の鉍滓1,000重量部を入れ、つづいて水 50重量部を加えて混練した後、塩化バリウム水溶液(2.25重量%) 100重量部を加えて充分混練し、更にソクシノールM 0.5重量部を加え、カチオン系アスファルト乳剤(蒸発残留物 60重量%) 100重量部と普通ポルトランドセメント 50重量部を加えて混練することによって砂状の鉍滓、不溶性化したクロム化合物などとアスファルト及びセメントとの混合物が得られ、時間の経過に伴って凝集固化した。この混合物を5φ×10cmの型枠に入れて一晩養生後、脱型し粉砕せずに1φビーカーに入れ、蒸留水を加えて1φとし、常温で24時

スファルト乳剤(蒸発残留物 60重量部) 100重量部と普通ポルトランドセメント 50重量部を加えて混練することによって砂状の鉍滓、不溶性化したクロム化合物などとアスファルト及びセメントの混合物が得られ、時間の経過に伴って凝集固化した。この混合物を5φ×10cmの型枠に入れて一晩養生後、脱型し粉砕せずに1φビーカーに入れ、蒸留水を加えて1φとし、常温で24時間溶出試験を行った。その結果溶出液は無色透明であり、その溶出液中の総クロムの濃度は2.5ppmであって、本発明の目的は達成された。

出願人

日澁化学工業株式会社

代表者 池田 英一 

昭和50年11月12日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

昭和49年特許願第143622号

2. 発明の名称

汚泥の処理方法

3. 補正をする者

特許出願人

東京都千代田区九段北4丁目3番29号

ニチレキ カガク  
日麗化学工業株式会社

代表者 池 田 英 一

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の項

アクリル酸塩、ポリアクリル酸マレイン酸共重合体、  
塩、ポリエチレンアミンビニールピリジン共重合体、  
ポリビニールアルコール、ポリビニールピリジン塩、  
ポリエチレンアミンビニールピリジン共重合体、  
ポリオキシエチレンポリビニールベンジルトリメチル  
アンモニウムクロライド、ポリチオ尿素酢酸塩、  
ゼラチン、アルギン酸ソーダ、キトサンなどである。  
以上述べた無機系凝集剤、有機高分子系凝集剤は単  
独で用いることも併用することもある。

すなわち、本発明においては凝集剤の選択と組合  
せと、その適用を上手に行うことによって、本発明  
の効果をより一層高めることが出来る。例えば、汚  
泥中のクロムがクロム酸イオンまたは重クロム酸イ  
オンなど所謂6価のクロムイオンを形成している場  
合には、(1)汚泥のpHを中性または中性に近い状態に  
調節し、塩化バリウム（無機凝集剤の一つ）溶液の  
適量すなわち、存在する6価クロムイオンを沈殿さ  
せるのに必要な量を加え、6価クロムイオンを不溶

5. 補正の内容

(1) 昭和50年10月15日付で補正した全文明細書第  
4頁第12～13行記載の「セメント固化」を「セメ  
ントで固化」に補正します。

(2) 同明細書第11頁第15行～第15頁第6行記載の  
「たとえば、本発明……良好である。」を次文のように  
補正します。

「本発明に使用される無機系凝集剤にはpH調整剤、凝  
集剤、凝集補助剤等の効果を有するものが用いられ  
る。たとえば硫酸アルミ、塩基性塩化アルミ、PAO、  
アルミン酸ソーダ、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、塩化  
第二鉄、塩化バリウム、塩化チタン、生石灰、消石  
灰、明ばん、酸、アルカリ、ベントナイト、酸性ベ  
ントナイト、フライアッシュ、酸性フライアッシュ、  
酸性白土、ケイ酸土などである。

本発明に使用される有機高分子系凝集剤はポリア  
クリルアミド、ポリアクリルアミドの誘導体  
（カチオン系のもの、アニオン系のものなど）ポリ

性のクロム酸バリウムに変えた後、硫黄化合物また  
はコロイド硫黄および澱粉乳剤を加えて処理するか、  
(2)あるいは6価クロムイオンを含む汚泥に、硫酸  
（無機凝集剤の一つ）および存在する6価クロムイ  
オンを3価のクロムイオンに還元するのに必要な量  
の硫酸第一鉄（無機凝集剤の一つ）を加え6価クロ  
ムイオンを3価クロムイオンに還元した後、過剰な  
硫酸を中和するのに必要な量の消石灰（無機凝集剤  
の一つ）を加えて中和し、更に硫黄化合物またはコ  
ロイド硫黄および澱粉乳剤を加えて処理することによ  
って、6価クロムイオンをクロム酸バリウムある  
いは水酸化クロムなどの沈殿物として捕捉し、無害  
化処理を行うことが出来る。

また、5価の砒素イオンを含む場合には汚泥に予  
め硫酸または塩酸などの酸（無機凝集剤の一つ）を  
加えて酸性（pH5以下）にするか、あるいは硫酸第  
一鉄などを加えて5価の砒素イオンを3価の砒素イ  
オンに還元してから、硫黄化合物またはコロイド硫

黄および澱青乳剤を加えて処理することによって、より捕捉を容易にすることが出来る。

本発明に使用される有害物を含む汚泥は、その含水率が高くても本発明の方法によって固化することができる。しかしながら固化する際遊離水を出さないためまた固化物の強度をあげ経済的に処理できるためには含水率90%以下、好ましくは含水率85%以下のものがよい。含水率の低い汚泥、焼却灰では適当に水を加えることもできる。

本発明の汚泥の固化処理方法は、通常常温で実施するが、凍結温度以上からかなり高い温度までの広い範囲において実施が可能である。汚泥の水質のpHはとくに規定しないが微酸性、中性、微アルカリ性の範囲が良好である。」

- (3) 同明細書第17頁第5行目記載の「500%以下」を、「800%以下」に補正します。

**WEST**[Help](#)[Logout](#)[Main Menu](#)[Search Form](#)[Posting Counts](#)[Show S Numbers](#)[Edit S Numbers](#)**Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.****1. Document ID: JP 51069483 A, JP 78042315 B**

Entry 1 of 1

File: DWPI

Jun 16, 1976

DERWENT-ACC-NO: 1976-58618X

DERWENT-WEEK: 197631

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Conversion of toxic sludge to useful material - by treatment with sulphur, sulphur cpds, bituminous emulsion and cement to promote solidification

PATENT-ASSIGNEE: NICHIREKI CH IND KK[NICHN]

PRIORITY-DATA:

1974JP-0143622

December 13, 1974

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 51069483 A</u>	June 16, 1976	N/A	000	N/A
JP 78042315 B	November 10, 1978	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): A62D 3/00; A62D 5/00; B01J 1/00; B29J 1/00; C04B 15/10; C04B 31/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP51069483A

BASIC-ABSTRACT:

Sludge contg. toxic matl. (heavy metal such as mercurv, cadmium, chromium, lead, copper, etc., heavy metal cpds., heavy metal ions, arsenic, phosphorus, and other such cpds. PCB, radiation rays substance, etc.), is treated by addn. of a sulphur system cpd. (contg. an -SH gp. or its alkali metal salt, e.g., dodecyl mercaptan, polysulphide e.g., calcium polysulphide), colloidal sulphur (e.g., ppting. colloidal sulphur), bituminous emulsion (emulsion of bituminous matl. emulsified using various surface active agents), cement or cement and aggregate, to cause solidification of the sludge. The solidified matl. has excellent waterproofing props., chemical resistance, and no fear of elution of injurious matl. over long periods.

TITLE-TERMS: CONVERT TOXIC SLUDGE USEFUL MATERIAL TREAT SULPHUR SULPHUR COMPOUND BITUMEN EMULSION CEMENT PROMOTE SOLIDIFICATION

DERWENT-CLASS: D15 L02 P35

CPI-CODES: D04-B02; L02-D07; L02-D10;

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KWIC	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--------	------	-------